

РАЗРАБОТКА ПЕРКОЛЯЦИОННОЙ МОДЕЛИ ПРОТЕКАНИЯ ЖИДКОСТЕЙ ЧЕРЕЗ ПОРИСТУЮ ПОЧВЕННУЮ СТРУКТУРУ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ПОЧВ

**Ю.Н. Бельшина, кандидат технических наук, доцент;
М.А. Галишев, доктор технических наук, профессор.
Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России**

Рассмотрена перколяционная модель распространения нефтепродуктов в почве. Показано, что при попадании в почву инородного нефтепродукта начинается постепенный переход элементов почвенной структуры из незанятого состояния к заполненному. При достижении порога перколяции возникает проводящий кластер в направлении протекания. При этом свойства системы меняются скачком. При загрязнении почв нефтепродуктами образуются структурированные дисперсные системы, имеющие наноструктурную организацию. Макромолекулярную структуру почвенных гелей образуют силикаты и алюмосиликаты, а дисперсионной средой могут быть жидкие углеводороды. Перколяционная модель позволяет описать критические процессы перехода золь-гель в почвенных структурах.

Ключевые слова: почва, почвенные коллоиды, теория перколяции, нефтяное загрязнение

DEVELOPMENT OF PERKOLYATION MODEL OF COURSE OF LIQUIDS THROUGH POROUS SOIL STRUCTURE ON THE BASIS OF THE NANOSTRUCTURAL ORGANIZATION OF SOILS

Yu.N. Belshina; M.A. Galishev.
Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

In work the perkolyation model of distribution of oil products in the soil is considered. It is shown that at hit to the soil of alien oil product gradual transition of elements of soil structure from an unoccupied state to the filled begins. At achievement of a threshold of a perkolyation there is a carrying-out cluster in the direction of course. Thus properties of system change jump. At pollution of soils by oil products the structured disperse systems having the nanostructural organization are formed. The macromolecular structure of soil gels is formed by silicates and aluminosilicates, and liquid hydrocarbons can be the dispersive environment. The perkolyation model allows to describe critical processes of transition zol-gel in soil structures.

Keywords: soil, soil colloids, perkolyation theory, oil pollution

До недавнего времени почву часто рассматривали не как систему, обусловленную функциональным взаимодействием входящих в нее частей, а как набор частиц различных, в том числе и коллоидных, размеров, то есть в этой сфере применялся достаточно упрощенный подход [1–3]. В последнее время коллоидная составляющая почв привлекает особенное внимание почвоведов. Установлено, что почвенные коллоиды определяют большинство почвенных свойств [4]. У почвенных коллоидов удельная поверхность достигает 10–50 м² и более на 1 г вещества. Этим объясняется высокая активность почвенных коллоидов при поглощении и других физико-химических процессах, происходящих в почве. Коллоидная составляющая почв играет наиболее важную роль в обеспечении почвенного плодородия. Именно она создает высокую влагоудерживающую способность почв, накопление в почвах питательных веществ, обуславливает существование почвенной макроструктуры и, как следствие, почвенного плодородия [5].

В почве коллоиды могут находиться в состоянии коллоидного раствора (золя) или геля. В виде зелей коллоиды могут частично перемещаться по почвенному профилю, способствуя образованию почвенной структуры. В коллоидно-дисперсном состоянии находится основная масса органического вещества [6]. Гели являются структурированными дисперсными системами, состоящие из высокомолекулярных и низкомолекулярных веществ. Наличие трехмерного полимерного каркаса (сетки) сообщает гелям механические свойства твердых тел (отсутствие текучести, способность сохранять форму, прочность, пластичность и упругость) [7]. Макромолекулярную структуру почвенных гелей образуют силикаты и алюмосиликаты, а в качестве дисперсионной среды выступает почвенная вода. В настоящей работе сделано предположение, что в случае загрязнения почв нефтепродуктами дисперсионной средой – наполнителем гелей могут быть жидкие углеводороды.

Коллоидное состояние вещества рассматривается в качестве обязательной промежуточной стадии химических превращений и фазовых переходов. Развитие нанотехнологий и накопление в почвоведении новых данных заставили обратить внимание на наноструктурную организацию почв [8]. В настоящее время образование коллоидных структур и их поведение в различных процессах объясняют с позиций нанохимии [9, 10]. Используя методы, применяемые в нанотехнологиях, – просвечивающую и растровую электронные микроскопии, атомно-силовую микроскопию, рентгенолокальный анализ и ряд других, удалось выяснить, что молекулы органического вещества почв взаимодействуют между собой, образуя матрицу гумусового студня, которая включает в свой состав минеральные частицы различных размеров. Коллоидная составляющая почв фактически представляет собой гумусовый студень, армированный минеральными частицами [5].

Несмотря на морфологические различия почв, во всех них наблюдается общий принцип наноструктурной организации. Ее единообразие установлено методом малоуглового рассеяния нейтронов [11]. Частицы коллоидных размеров рассеивают нейтроны под малыми углами. Они образуют фракталы и, взаимодействуя с излучением, ведут себя как независимые излучатели, то есть находятся на расстоянии друг от друга. Для всех влажных и большинства воздушно-сухих почв фрактальная размерность меньше трех, то есть коллоидные частицы находятся на расстоянии друг от друга. Чем больше среднее расстояние между коллоидными частицами, тем меньше фрактальная размерность изучаемого объекта. Если фрактальная размерность больше трех, то это означает, что коллоидные частицы находятся в контакте и не могут вести себя как независимые излучатели. Основанием для предположения о фрактальной организации почвенных коллоидов стало то, что электронно-микроскопические фотографии наноструктур, выделенных из чернозема, напоминали снимки фрактальных кластеров.

Органические молекулы частично находятся в молекулярно развернутом состоянии и взаимодействуют между собой, иными словами, органическое вещество почвы образует студнеобразную массу. В результате раствор, в котором находятся молекулы, теряет подвижность и превращается в гель, образуя матрицу из органических молекул. В эту матрицу включены коллоидные частицы. Армированный гумусовый студень покрывает поверхность более крупных частиц, связывая их между собой, и именно его поведение определяет структуру почв [12]. Таким образом, коллоидную структуру почв можно рассматривать как студень гумуса, армированный коллоидными частицами, который упрочнен за счет взаимодействия между органическими молекулами. Коллоидные частицы расположены в гумусовом студне упорядоченно, и подобные гелевые структуры распространены во всех изученных почвах и почвенных горизонтах [13, 14].

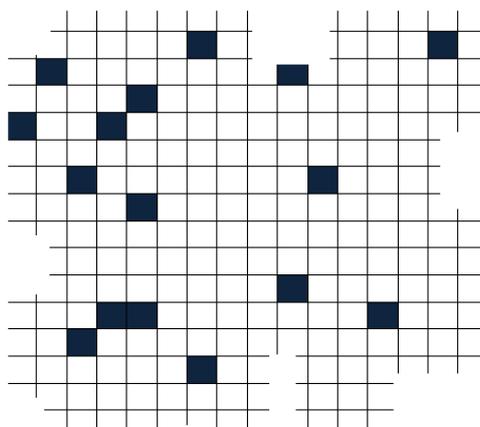
Степень структурированности (неупорядоченности) почвенной среды можно определить исходя из перколяционных моделей протекания жидкостей через пористую структуру. Теория перколяции занимается изучением образования связанных объектов внутри неупорядоченной среды. Термин перколяция (percolation – протекание) впервые введен в 1957 г. Бродбентом и Хамерсли, изучавшими движение газа через пористый

угольный фильтр, представляющий собой своеобразный лабиринт из проницаемых и непроницаемых элементов.

Явление перколяции (или протекания среды) определяется:

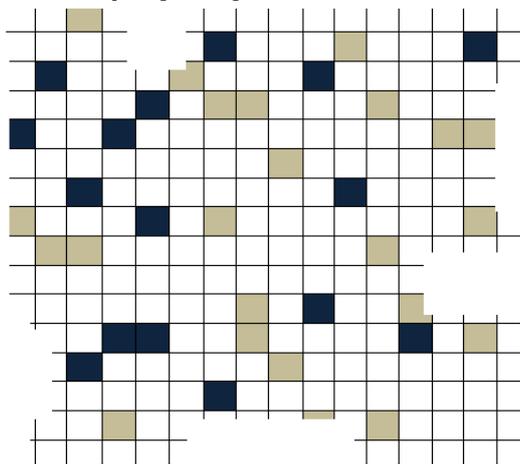
- средой, в которой наблюдается это явление;
- внешним источником, который обеспечивает протекание в этой среде;
- способом протекания среды, который зависит от внешнего источника.

В частности, с позиции теории перколяции можно описать процесс прохождения жидкости (нефтепродукта) через пористую почвенную среду. В качестве простейшей модели может быть рассмотрена так называемая ячеичная перколяция [15]. В этой модели отдельные поры пористой структуры (почвы) можно представить в виде плоской решетки, состоящей из пор или ячеек, образующих единое поровое пространство. Часть почвенных пор в силу различных физико-химических ограничений всегда остаются закрытыми для жидкости и в процессе просачивания не участвуют (рис. 1). При попадании в почву инородного нефтепродукта возникает внешний источник, под воздействием которого начинается постепенный перевод элементов структуры из незанятого состояния к заполненному (рис. 2).



□ - открытые поры ■ - запечатанные поры

Рис. 1. Пористая структура в виде двумерной решетки, состоящая из открытых и закрытых пор



□ - открытые поры ■ - запечатанные поры
■ - поры, заполненные нефтепродуктом

Рис. 2. Пористая структура в виде двумерной решетки, в которой часть открытых пор занята нефтепродуктом

Способ протекания определяет последовательность возникновения новых или преобразование существующих фрагментов пористой среды в необходимое для протекания

состояние. Совокупность проводящих элементов, по которым происходит протекание, называется перколяционным кластером. Кластер образует группа занятых ячеек решетки, связанных с ближайшим соседом по стороне ячейки. Процесс заполнения носит случайный характер, поэтому в зависимости от конкретной реализации перколяционный кластер может иметь различную форму. В теории перколяции принято характеризовать только общий размер кластера. Порогом протекания (перколяции) называется минимальная концентрация проводящих элементов, при которой возникает хотя бы один проводящий кластер в направлении протекания (рис. 3).



Рис. 3. Пористая структура в виде двумерной решетки, в которой появляется один проводящий кластер через открытые поры в направлении протекания

Ячеистые модели представляют интерес с теоретической точки зрения. Именно для них доказан ряд строгих утверждений и соотношений. Каждая из ячеек заполняется с вероятностью p независимо от состояния соседних ячеек. Соответственно вероятность существования свободных ячеек равна $p - 1$. Если вероятность занятия ячейки мала, то можно ожидать, что будут присутствовать только небольшие, изолированные кластеры. Наоборот, если p близка к 1, то можно ожидать, что большинство занятых ячеек образуют один большой кластер, который распространяется от одной стороны решетки до другой. Такой кластер называется соединяющим кластером (рис. 4). В пределе бесконечной решетки существует вполне определенная «пороговая вероятность» p_c такая, что для $p \geq p_c$ существует один соединяющий кластер или путь; для $p < p_c$ нет ни одного соединяющего кластера и все кластеры конечны. Вероятность p_c соответствует порогу перколяции [15].

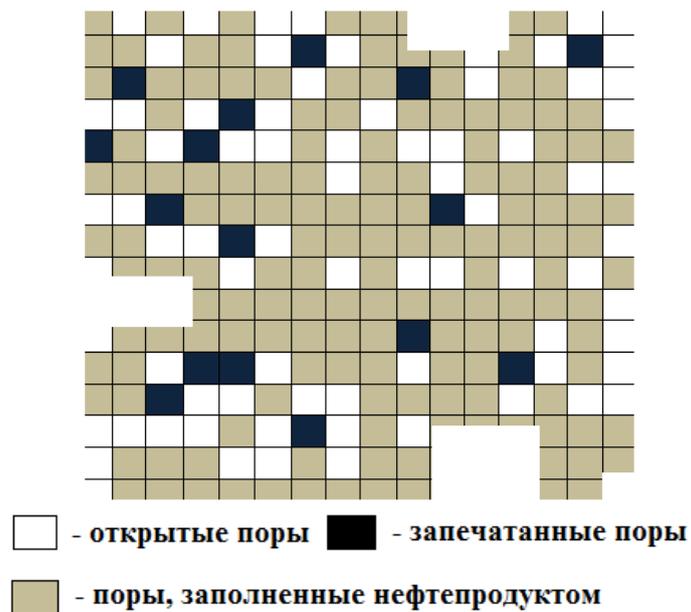


Рис. 4. Пористая структура в виде двумерной решетки, в которой формируется соединяющий кластер

При определенной концентрации заполненных объектов, то есть при появлении перколяционного кластера, свойства системы меняются, происходит фазовый переход. Поскольку разные термодинамические фазы описываются различными уравнениями состояния, всегда существует величина, которая скачкообразно меняется при фазовом переходе. Разделение на термодинамические фазы – более мелкая классификация состояний, чем разделение по агрегатным состояниям вещества, поэтому далеко не каждый фазовый переход сопровождается сменой агрегатного состояния. Однако любая смена агрегатного состояния есть фазовый переход. При фазовом переходе первого рода скачкообразно изменяются самые главные, первичные экстенсивные параметры: удельный объем, количество запасенной внутренней энергии, концентрация компонентов и т.п. Фазовые переходы второго рода происходят в тех случаях, когда меняется симметрия строения вещества (симметрия может полностью исчезнуть или понизиться). К таким случаям чисто геометрического фазового перехода относится явление перколяции.

Порог протекания количественно можно определить как количество элементов перколяционного кластера, отнесенное к общему количеству элементов рассматриваемой среды:

$$R = n/N .$$

Ввиду случайного характера переключений состояний элементов среды, в конечной системе четко определенного порога (размера перколяционного кластера) не существует, а имеется так называемая критическая область значений $\sigma(N)$, в которую попадают значения порога перколяции, полученные в результате различных случайных реализаций. Иначе говоря, для решетки конечного размера перколяционные кластеры могут возникать при разных значениях переменного параметра (критическая область). Однако в термодинамическом пределе, если размер системы устремить к бесконечности, критическая область станет вполне определенной, сужающейся в точку.

В отличие от теории температурных фазовых переходов, где переход между двумя фазами происходит при критической температуре, перколяционный переход является геометрическим фазовым переходом. Порог перколяции разделяет две фазы: в одной фазе существуют только кластеры конечного размера, в другой – один бесконечный кластер.

Здесь концентрация занятых узлов играет ту же роль, что и температура в температурных фазовых переходах. Вероятность того, что узел принадлежит бесконечному кластеру, аналогична параметру порядка в теории температурных фазовых переходов [16].

Таким образом, перколяция – это геометрический фазовый переход, тесно связанный с фазовыми переходами второго рода, к которым относится, в частности, переход золь-гель. Перколяция позволяет описать критические процессы самой разной природы, когда при плавном изменении одного из параметров системы свойства системы меняются скачком. Важная черта физики всех критических явлений состоит в том, что вблизи критической точки система как бы распадается на блоки, физические свойства которых всегда неразрывно связаны с геометрией [17].

Литература

1. Антипов-Каратаев И.Н. Учение о почве как полидисперсной системе и его развитие в СССР за 25 лет (1917–1942) // Почвоведение. 1943. № 6. С. 3–26.
2. Крюков П.А. Горные, почвенные и иловые растворы. Новосибирск: Наука СО АН СССР, 1971. 220 с.
3. Методическое руководство по изучению почвенной структуры / под ред. И.Б. Ревута и А.А. Роде. Л.: Колос, 1969. 528 с.
4. Федотов Г.Н. Гелевые структуры в почвах: дис. ... д-ра биол. наук. М., 2006. 355 с.
5. В Мире Науки: существует ли в почвах наноструктурная организация? // Нанометр: нанотехнологическое сообщество. URL: <http://nanometer.ru>»2009/05/28/pochva_155675.html (дата обращения: 01.03.2014).
6. Сельско-хозяйственный энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1989.
7. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М., 1975. 481 с.
8. Федотов Г.Н. [и др.]. Исследование наноструктурной организации почвенных гелей // Лесной вестник. 2010. № 3. С. 212–222.
9. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Моск. гос. ун-т, 2003. 288 с.
10. Федотов Г.Н. Образование коллоидных частиц как обязательная стадия фазовых превращений веществ // Лесной вестник. 2004. № 1.
11. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М., 1986.
12. Федотов Г.Н. Микрофазное расслоение супраполимерной гумусовой матрицы как процесс, формирующий наноструктурную организацию почв // Нанотехнологическое общество России. URL: <http://www.rusnog.org/nanoworld> (дата обращения: 28.01.2014).
13. Федотов Г.Н., Карпачевский Л.О., Поздняков А.И. Органоминеральные гели в почвах // Экологическое почвоведение. М.: ГЕОС, 2005. С. 180–183.
14. Федотов Г.Н., Шалаев В.С. Причины возникновения наноструктур в полимер-содержащих системах: учеб. пособие. М.: Моск. гос. ун-т леса, 2010. 83 с.
15. Виноградов Д.В., Поршнева С.В. Геометрическая модель фазовых переходов (задача о перколяции) // Exponenta.ru: образовательный математический сайт. URL: <http://www.exponenta.ru/educat/systemat/porshnev/perokol/main.asp> (дата обращения: 29.02.2014).
16. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы: учеб. пособие. М: УРСС, 2002. 112 с.
17. Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка // Библиотечка «Квант». Вып. 19. М.: Наука, 1982. 265 с.